

INSTRUCCIONES GENERALES Y CALIFICACIÓN

Después de leer atentamente el examen, responda a cinco preguntas cualesquiera a elegir entre las diez que se proponen.

TIEMPO Y CALIFICACIÓN: 90 minutos. Todas las preguntas se calificarán sobre 2 puntos.

A.1 Dados cuatro elementos: A, B, C y D, cuyos electrones de mayor energía poseen una configuración en su estado fundamental de: $3s^1$, $3p^1$, $3p^4$ y $3p^5$, respectivamente:

- (0,5 puntos) Identifique cada elemento con su configuración electrónica, nombre, símbolo, grupo y periodo.
- (0,5 puntos) Justifique cuál presenta mayor energía de ionización.
- (0,5 puntos) Escriba el símbolo de sus iones más estables y ordene esos iones en orden decreciente de su tamaño, justificando la respuesta.
- (0,5 puntos) Indique qué tipo de enlace se establece entre A y C y entre D con D. Escriba las fórmulas de las especies formadas.

A.2 Se lleva a cabo la siguiente secuencia de reacciones: 2-bromopropano + KOH / EtOH \rightarrow A (alqueno);

A + H₂O / H⁺ \rightarrow B; B + oxidante (Cr₂O₇²⁻) / H⁺ \rightarrow C.

- (1 punto) Formule y nombre los compuestos orgánicos mayoritarios obtenidos: A, B y C, indique el tipo de reacción y en su caso, indique cuando se cumple la regla de Markovnikov.
- (0,5 puntos) ¿Son isómeros los compuestos B y C? ¿El compuesto A podría ser un posible isómero geométrico? Justifique las respuestas.
- (0,5 puntos) Para la siguiente reacción en medio ácido, formule y nombre los compuestos implicados, e indique el tipo de reacción: B + ácido etanoico \rightarrow

A.3 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,75 puntos) Calcule el grado de disociación y el pH de una disolución 0,10 M de ácido hipobromoso, a 25 °C, si su constante de disociación, a dicha temperatura, vale $2,3 \times 10^{-9}$.
- (0,75 puntos) Calcule la molaridad que debería tener una disolución de ácido sulfúrico para que su pH fuera igual al de la disolución anterior de ácido hipobromoso. Considere disociación completa del H₂SO₄.
- (0,5 puntos) Dados los siguientes ácidos: ácido hipobromoso ($K_a = 2,3 \times 10^{-9}$) y ácido fluorhídrico ($K_a = 7 \times 10^{-4}$), escriba la fórmula y el nombre de sus respectivas bases conjugadas, ordenándolas justificadamente según su fuerza creciente como bases.

A.4 La síntesis industrial del metanol viene dada por: CO (g) + 2 H₂ (g) \rightleftharpoons CH₃OH (g). La reacción tiene lugar en un recipiente de 5,0 L y a 510 °C se alcanza el equilibrio, obteniéndose 0,78 mol de metanol. Calcule:

- (0,75 puntos) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio, si se ha partido de 1,0 mol de CO y 2,0 mol de H₂.
- (0,75 puntos) Las constantes de equilibrio, K_c y K_p.
- (0,5 puntos) La entalpía de reacción estándar (suponer constante a cualquier temperatura).

Datos. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹. Entalpías de formación estándar a 25 °C (kJ·mol⁻¹): CO (g) = -110,5; CH₃OH (g) = -238,7.

A.5 Se electroliza 1,0 L de disolución acuosa de nitrato de plata 0,10 M haciendo pasar, a través de ella, una corriente de 0,50 A y obteniéndose una masa de plata de 4,03 g, depositada en el cátodo.

- (0,5 puntos) Sabiendo que en el ánodo se desprende O₂, escriba las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo y la reacción molecular.
- (1 punto) Calcule cuál ha sido el tiempo de duración de la electrólisis, expresado en horas, así como la concentración molar de iones plata que quedan en disolución, una vez finalizada la electrólisis. Suponga que el volumen de la disolución no varía durante la electrólisis.
- (0,5 puntos) Determine el volumen de oxígeno, en mL, obtenido en el ánodo, durante la electrólisis, medido en condiciones de presión y temperatura de 1,0 atm y 0 °C, respectivamente.

Datos. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹; F = 96485 C·mol⁻¹; Masas atómica (u): Ag = 108,0.

B.1 Para cada una de las moléculas PF_3 y BCl_3

- (0,5 puntos) Indique su geometría molecular según la teoría RPECV.
- (0,5 puntos) Indique la hibridación que presenta el átomo central.
- (0,5 puntos) Justifique su polaridad y escriba el tipo de fuerzas intermoleculares que presenta.
- (0,5 puntos) Razone cuál de ellas es más soluble en agua.

B.2 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,5 puntos) Formule y nombre los posibles isómeros de fórmula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
- (0,5 puntos) De los compuestos: 1,2-dicloroetano y 1,1-dicloroetano, indique de forma razonada, cuál o cuáles presentan isomería geométrica, e identifique cada isómero geométrico con su nombre completo.
- (1 punto) El etanol, el 1,2-dibromoetano, el cloroetano y el etano pueden obtenerse a partir del mismo compuesto. Indique de qué compuesto se trata, escriba las reacciones, condiciones, reactivos correspondientes, e indique el tipo de reacción que lleva a la obtención de cada uno de esos cuatro compuestos químicos.

B.3 A la temperatura de 45°C se produce la reacción: $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$, con una velocidad de descomposición del N_2O_5 de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

- (0,75 puntos) Determine, en esas mismas condiciones, la velocidad a la que se forma el NO_2 y el O_2 .
- (0,75 puntos) Sabiendo que la constante de velocidad a 45°C , es $6,08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, escriba justificadamente la ecuación de velocidad de la reacción y calcule la velocidad de reacción cuando la concentración de N_2O_5 es $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- (0,5 puntos) Utilizando la ecuación de Arrhenius, justifique si es verdadera la siguiente afirmación: "La velocidad de una reacción puede aumentar si se lleva a cabo por un mecanismo diferente en el que se rebaje su energía de activación, por el uso de un catalizador adecuado".

B.4 Se mezclan 10 mL de cloruro de bario $0,10 \text{ M}$ con 40 mL de sulfato de sodio $0,10 \text{ M}$.

- (0,75 puntos) Escriba la ecuación de la reacción entre ambas sales y la del equilibrio de solubilidad de la sal precipitante, detallando el estado de todas las especies. Calcule si precipitará sulfato de bario. Suponga volúmenes aditivos.
- (0,75 puntos) Calcule la concentración, en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, de SO_4^{2-} , una vez alcanzado el equilibrio de precipitación.
- (0,5 puntos) Razone cómo varía la solubilidad de una disolución saturada de sulfato de bario en agua, si se le adicionan unas gotas de disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico.

Datos. $K_s (\text{BaSO}_4) = 1,5 \times 10^{-9}$. Masas atómicas (u): O = 16,0; S = 32,0.

B.5 La reacción de oxidación del sulfato de hierro(II) con el dicromato de potasio, en medio ácido sulfúrico, produce sulfato de hierro(III), sulfato de cromo(III), sulfato de potasio y agua.

- (1 punto) Utilizando el método del ion electrón escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y reducción y las reacciones iónica y molecular.
- (1 punto) Calcule los mL de disolución $0,050 \text{ M}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que son necesarios para oxidar 50 mL de una disolución $0,30 \text{ M}$ de sulfato de hierro(II).

QUÍMICA

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN Y CALIFICACIÓN

Cada una de las preguntas se podrá calificar con un máximo de 2 puntos.

Se tendrá en cuenta en la calificación de la prueba:

- 1.- Claridad de comprensión y exposición de conceptos.
- 2.- Uso correcto de formulación, nomenclatura y lenguaje químico.
- 3.- Capacidad de análisis y relación.
- 4.- Desarrollo de la resolución de forma coherente y uso correcto de unidades.
- 5.- Aplicación y exposición correcta de conceptos en el planteamiento de las preguntas.

Distribución de puntuaciones máximas para este ejercicio

- A.1.- 0,5 puntos por apartado.
- A.2.- 1 punto apartado a); 0,5 puntos apartados b) y c).
- A.3.- 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).
- A.4.- 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).
- A.5.- 0,5 puntos apartados a) y c); 1 punto apartado b).

- B.1.- 0,5 puntos por apartado.
- B.2.- 0,5 puntos apartados a) y b); 1 punto apartado c).
- B.3.- 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).
- B.4.- 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).
- B.5.- 1 punto por apartado.

QUÍMICA SOLUCIONES

(Documento de trabajo orientativo)

A.1.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, sodio, Na, Grupo 1, 3^{er} periodo; B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, aluminio, Al, Grupo 13, 3^{er} periodo; C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, azufre, S, Grupo 16, 3^{er} periodo; D: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, cloro, Cl, Grupo 17, 3^{er} periodo.
- b) La energía de ionización aumenta con el número atómico en un periodo ya que los electrones son más atraídos por la mayor carga del núcleo. Por tanto, el que tiene mayor energía de ionización es el Cl.
- c) Los iones más estables son los que alcanzan la configuración de gas noble, siendo: Na^+ , Al^{3+} , S^{2-} , Cl^- . Los aniones (configuración electrónica del periodo 3) son más grandes que los cationes (configuración electrónica del periodo 2). Entre iones isoelectrónicos: aniones S^{2-} y Cl^- y cationes Na^+ y Al^{3+} con más protones, más atracción por los electrones y menor tamaño. Por tanto, en orden decreciente de tamaño: $\text{S}^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Al}^{3+}$.
- d) C con A forma: Na_2S , enlace iónico; D con D forma: Cl_2 , enlace covalente.

A.2.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto apartado a); 0,5 puntos apartados b) y c).

- a) $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$ (2-bromopropano) + KOH / EtOH \rightarrow $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ (A) (propeno). Eliminación; (A) + $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (B) (propan-2-ol). Markovnikov. Adición; B + oxidante ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) / $\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ (C) (propanona o acetona). Oxidación.
- b) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (B) y $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ (C) no son isómeros, pues no tienen la misma fórmula molecular. El compuesto $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ (A) no presenta isomería geométrica, ya que un C del doble enlace tiene dos sustituyentes iguales.
- c) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (B) + $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (ácido etanoico) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-COO-CH(CH}_3)_2$ (etanoato de isopropilo o metiletilo) + H_2O . Esterificación o condensación.

A.3.- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

- a) $\text{HBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $c_{\text{eq}}: 0,10(1 - \alpha) \quad 0,10\alpha \quad 0,10\alpha \quad K_a = 2,3 \times 10^{-9} = (0,10 \cdot \alpha)^2 / 0,10(1 - \alpha) \approx 0,10 \cdot \alpha^2; \alpha = 1,5 \times 10^{-4}$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \cdot \alpha = 0,10 \times 1,5 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,5 \times 10^{-5}) = 4,8$.
- b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}; [\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{H}_3\text{O}^+] / 2 = 7,5 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- c) Las bases conjugadas son: BrO^- (anión hipobromito) y F^- (anión fluoruro). Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. El orden, según su fuerza creciente como base, es: $\text{F}^- < \text{BrO}^-$.

A.4.- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

- a) $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$

ni	1,0	2,0	
n_{eq}	$1,0 - x$	$2,0 - 2x$	$x = 0,78$

 $[\text{CO}] = (1,0 - 0,78) / 5,0 = 0,044 \text{ M}; [\text{H}_2] = (2,0 - 2 \times 0,78) / 5,0 = 0,088 \text{ M}; [\text{CH}_3\text{OH}] = 0,78 / 5,0 = 0,16 \text{ M}$.
- b) $K_c = [\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^2 = 0,16 / (0,044 \times 0,088^2) = 470; K_p = K_c \cdot (\text{RT})^{\Delta n} = 470 \times (0,082 \times 783)^{-2} = 0,11$.
- c) $\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H^\circ_f (\text{CO}) = (-238,7) - (-110,5) = -128,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A.5.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartados a) y c); 1 punto apartado b).

- a) Cátodo: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$; Ánodo: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$.
Reacción molecular: $4 \text{AgNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Ag} + \text{O}_2 + 4 \text{HNO}_3$.
- b) $n(\text{Ag reducido}) = n(\text{Ag depositado}) = 4,03 / 108,0 = 0,0373 \text{ mol}; t = n_e \cdot n(\text{Ag}) \cdot F / I = 1 \times 0,0373 \times 96485 / 0,50 = 7200 \text{ s} = 2 \text{ h}; n(\text{Ag restante}) = 0,10 \times 1,0 - 0,0373 = 0,060 \text{ mol}; [\text{Ag restante}] = 0,060 / 1,0 = 0,060 \text{ M}$.
- c) En el ánodo: $n(\text{O}_2) = n(\text{Ag}) / 4 = 0,0373 / 4 = 9,33 \times 10^{-3} \text{ mol}; V = n \cdot R \cdot T / p = 9,33 \times 10^{-3} \times 0,082 \times 273 / 1,0 = 0,21 \text{ L} = 210 \text{ mL}$.

B.1.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- PF₃: geometría piramidal trigonal. BCl₃: geometría plana trigonal.
- PF₃: el P presenta hibridación sp³. BCl₃: el B presenta hibridación sp².
- PF₃ es una molécula polar, porque sus enlaces son polares y por la geometría de la molécula no se cancelan, además de poseer un par de electrones no enlazante; tiene fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión (fuerzas de London). BCl₃ es una molécula apolar porque los momentos dipolares de sus enlaces se cancelan por geometría; tiene fuerzas de dispersión (fuerzas de London).
- En agua (disolvente polar) es más soluble PF₃ que es una molécula polar.

B.2.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartados a) y b); 1 punto apartado c).

- CH₃-CH₂OH (etanol) y CH₃-O-CH₃ (dimetil éter).
- CHCl=CHCl (1,2-dicloroeteno) y Cl₂C=CH₂ (1,1-dicloroeteno). La isomería geométrica no es posible cuando alguno de los dos átomos de C que forman el doble enlace lleve dos grupos idénticos, como ocurre en el 1,1-dicloroeteno. Presenta isomería geométrica el 1,2-dicloroeteno, pudiendo ser dos formas: *cis*-1,2-dicloroeteno (los átomos de cloro o hidrógeno están del mismo lado del doble enlace) y *trans*-1,2-dicloroeteno (los átomos de cloro o hidrógeno están en distinto lado del doble enlace). Igualmente válido si se responde con las fórmulas de los isómeros con representación espacial.
- Se trata del eteno, CH₂=CH₂. Las reacciones son: CH₂=CH₂ + H₂O → CH₃-CH₂OH (etanol), adición o hidratación; CH₂=CH₂ + Br₂ → CH₂Br-CH₂Br (1,2-dibromoetano), adición; CH₂=CH₂ + HCl → CH₂Cl-CH₃ (cloroetano), adición; CH₂=CH₂ + H₂/Pt → CH₃-CH₃ (etano), adición o hidrogenación catalítica.

B.3.- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

- $v = - (1/2) \cdot d[\text{N}_2\text{O}_5] / dt = (1/4) \cdot d[\text{NO}_2] / dt = d[\text{O}_2] / dt$; si se relacionan las velocidades de aparición (v_a) del NO₂ y del O₂, con la velocidad de desaparición (v_d) del N₂O₅, se tiene que: v_a(NO₂) = 2 · v_d(N₂O₅) = 2 × 2,5 × 10⁻⁶ = 5,0 × 10⁻⁶ mol · L⁻¹ · s⁻¹; v_a(O₂) = (1/2) · v_d(N₂O₅) = (1/2) × 2,5 × 10⁻⁶ = 1,3 × 10⁻⁶ mol · L⁻¹ · s⁻¹.
- A la vista de las unidades de la constante de velocidad, se sabe que la ecuación cinética es de primer orden, es decir: v = k · [N₂O₅]. Así: v = 6,08 × 10⁻⁴ × 0,10 = 6,08 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹ · s⁻¹.
- Verdadera. Un catalizador cambia el mecanismo de la reacción, rebajando su energía de activación. Según la ecuación de Arrhenius: k = A · e^{-E_a/RT}, cuando E_a disminuye, aumenta k y en consecuencia aumenta la velocidad de reacción.

B.4.- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

- La reacción: BaCl₂ (ac) + Na₂SO₄ (ac) → BaSO₄ (s) + 2 NaCl (ac);
El equilibrio de solubilidad: BaSO₄(s) ⇌ Ba²⁺(ac) + SO₄²⁻(ac)
[Ba²⁺] = 10 × 10⁻³ × 0,10 / 50 × 10⁻³ = 0,020 M; [SO₄²⁻] = 40 × 10⁻³ × 0,10 / 50 × 10⁻³ = 0,080 M;
[Ba²⁺] · [SO₄²⁻] = 0,020 × 0,080 = 1,6 × 10⁻⁹ > K_s (BaSO₄), por lo que sí precipita el BaSO₄.
- BaSO₄ (s) ⇌ Ba²⁺ (ac) + SO₄²⁻ (ac)
0,020 - x 0,080 - x
K_s = 1,5 × 10⁻⁹ = (0,020 - x) · (0,080 - x); x ≈ 0,020 M; [SO₄²⁻] = (0,080 - x) = 0,060 M = 0,060 × 96 / 1000 = 5,8 × 10⁻³ g · mL⁻¹.
- Al añadir unas gotas de H₂SO₄ sobre la disolución saturada de BaSO₄, aumenta la concentración de SO₄²⁻ y el equilibrio de solubilidad se desplaza hacia el reactivo (efecto ion común), disminuyendo la solubilidad y precipitando BaSO₄.

B.5.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- Oxidación: (Fe²⁺ → Fe³⁺ + e⁻) × 6
Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
Reacción iónica: $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$;
Reacción molecular: $6 \text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
- Por estequiometría: n(K₂Cr₂O₇) = n(FeSO₄) / 6; V × 0,050 = 50 × 10⁻³ × 0,30 / 6; V = 0,050 L = 50 mL.